

3

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-237130

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

---

(51)Int.Cl. C08F114/18  
C07C255/13  
C07D251/24  
C08F290/06  
C08F299/02

---

(21)Application number : 09-037489

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 21.02.1997

(72)Inventor : MORITA SHIGERU

---

(54) FLUORINE-CONTAINING NITRILE AND ITS POLYMER

---

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound obtainable in a relatively good yield and having good storage stability and high polymerization activity.

SOLUTION: This compound is represented by the formula  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-(\text{CX}_{12}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z-(\text{CFX}_2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CFX}_3-\text{CN}$  [ $\text{X}_1$  is H, F or Cl;  $\text{X}_2$  is H or Cl (trifluoro)methyl;  $\text{X}_3$  is H, F, Cl or trifluoromethyl; (x), (y), (z) and (w) are each 0-20 and the sum of (x), (y), (z) and (w) does not exceed 20], e.g. a compound of the formula  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$ . The compound of the formula  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-(\text{CX}_{12}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z-(\text{CFX}_2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CFX}_3-\text{CN}$  is obtained by removing FI from terminal iodine nitrile of the formula  $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-(\text{CX}_{12}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z-(\text{CFX}_2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CFX}_3-\text{CN}$  in a solvent (e.g. dimethyl-formamide) in the presence of a catalyst (e.g. zinc) at a temp. of  $-20$  to  $200^\circ\text{C}$ .

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10-237130

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 114/18

C 0 8 F 114/18

C 0 7 C 255/13

C 0 7 C 255/13

C 0 7 D 251/24

C 0 7 D 251/24

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

299/02

299/02

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-37489

(22)出願日

平成9年(1997)2月21日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

(72)発明者 守田 滋

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

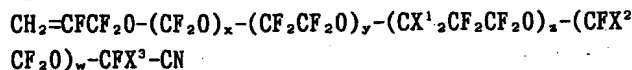
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 含フッ素ニトリルおよびその重合体

(57)【要約】

【課題】 保存安定性がよくかつ重合活性が高い新規な含フッ素ニトリルを提供する。

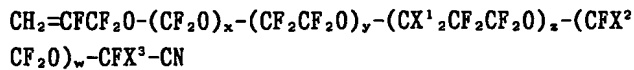
【解決手段】 一般式：



(式中、X<sup>1</sup>は、水素原子、フッ素原子または塩素原子、X<sup>2</sup>は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、X<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。x、y、zおよびwはそれぞれ独立に0～20の数を表す。ただし、x、y、zおよびwの和は20を越えない。)で示される含フッ素ニトリル。このニトリルは、それ自体で重合して、または他の共重合可能な単量体と共重合して、架橋サイトを有するポリマーを与える。

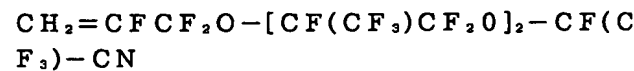
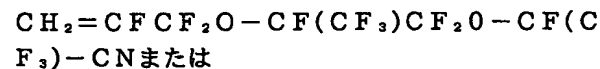
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式：



(式中、X<sup>1</sup>は、水素原子、フッ素原子または塩素原子、X<sup>2</sup>は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、X<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。x、y、zおよびwはそれぞれ独立に0～20の数を表す。ただし、x、y、zおよびwの和は20を越えない。)で示される含フッ素ニトリル。

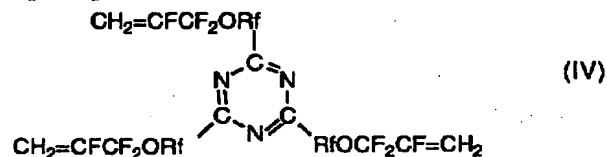
【請求項2】  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$ 、



である請求項1に記載の含フッ素ニトリル。

## 【請求項3】 一般式：

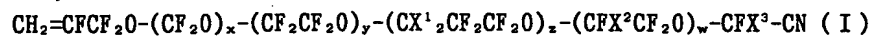
## 【化1】



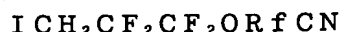
(式中、Rfは式： $-(\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-(\text{CX}^1_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z-(\text{CFX}^2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CFX}^3-$ (ここで、X<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>xyzwは前記と同意義である。)で示される基を表す。)で示される含フッ素多官能トリアジン化合物。

【請求項4】 分子量が1,000～1,000,000である、請求項1または2に記載の含フッ素ニトリルの重合体。

【請求項5】 分子量が1,000～1,000,000



(式中、X<sup>1</sup>は、水素原子、フッ素原子または塩素原子、X<sup>2</sup>は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、X<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。x、y、zおよびwはそれぞれ独立に0～20の数を表す。ただし、x、y、zおよびwの和は20を越えない。)で示される含フッ素ニトリル、分子量が1,000～1,000,000である該含フッ素ニトリルの重合体、および分子量が1,000～1,000,000であり含フッ素ニトリルの含有量が0.1～99モル%である該含フッ素ニトリルと他の共重合可能な単量体との共重合体を提供す\*



(式中、Rfは前記で定義した通りである。)で示される末端ヨウ素ニトリルを、溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなど)中、

であり、含フッ素ニトリルの含有量が0.1～99モル%である、請求項1または2に記載の含フッ素ニトリルと他の共重合可能な単量体との共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含フッ素ニトリルおよびその重合体に関し、更に詳しくは、ビニル基、エーテル基およびシアン基を有する含フッ素有機化合物およびその重合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】官能基(例えばビニル基、シアン基など)を有するモノマーを重合することによりポリマー中に官能基を導入し、架橋サイトなどの反応活性点として利用することは知られている。例えば米国特許第3546186号、同第3933767号、同第4281092号などでは、シアン基含有パーフルオロビニルエーテルを共重合させてパーフルオロポリマーとし、シアン基を介して三量化させてパーフロロエラストマー架橋物を得ている。また、米国特許第3852326号、同第4031124号などには、この種のモノマーの合成方法が記されている。

【0003】しかし、上記先行特許に記載されたパーフルオロ化合物は、合成方法が複雑であり、また収率も低く、結果として高価な物となっている。また、パーフルオロビニルエーテルは酸素に対する安定性が低く、また重合反応性は高くない。

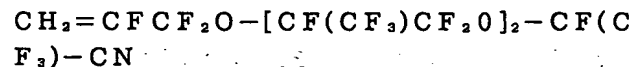
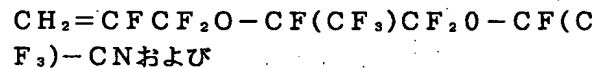
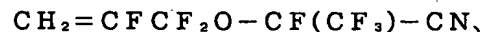
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比較的収率良く得られ、かつ保存安定性も良く、重合活性も高い新規な含フッ素ニトリルを提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を課題するための手段】本発明は、一般式：

\*る。含フッ素ニトリル(I)の好ましい例は、



である。なお、各一般式を簡略に示すために、以下の説明では $-(\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-(\text{CX}^1_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z-(\text{CFX}^2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CFX}^3-$ をRfで表す。

【0006】本発明の含フッ素ニトリル(I)は、一般式：

## (II)

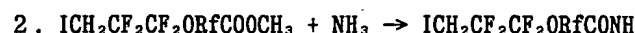
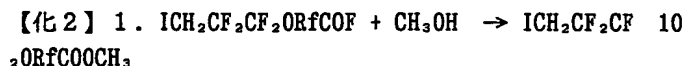
触媒(例えば、亜鉛、銅など)の存在下に、脱F Iすることにより容易に合成することができる。反応温度は、 $-20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ である。

【0007】出発物質である末端ヨウ素ニトリル (II) \*



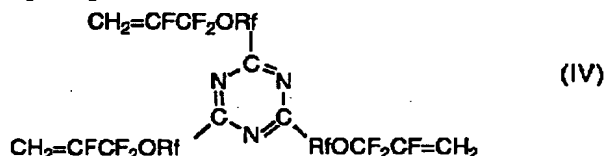
(式中、Rfは前記で定義した通りである。Aは、COF、COOHまたはCOOR (ここで、Rは炭素数1~10の有機基である。)を表す。)で示される化合物等から公知の方法 (例えば、米国特許4,138,426号の記載参照) で誘導できる。

【0008】一例としてICH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>ORfCNの合成ルートを以下に示す。



【0009】本発明の含フッ素ニトリル (I) は、三量化すると、一般式：

【化3】



(式中、Rfは前記で定義した通りである。)で示される含フッ素多官能トリアジン化合物が得られる。このトリアジン化合物 (IV) は、活性が高く、重合体の架橋剤として有用である。

【0010】含フッ素ニトリル (I) の三量化は、例えばJ. Org. Chem. 32, 231 (1967) に記載されている方法で合成できる。まず該ニトリルの二分子を、NH<sub>3</sub>の存在下に反応させてCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfC(NH<sub>2</sub>)=N-C(=NH)-RfOCF<sub>2</sub>CF=CH<sub>2</sub>を得る。反応温度は特に限定されないが、-50℃~100℃、好ましくは-30℃~50℃であり、反応圧力は特に限定されないが減圧から加圧まで適用できる。反応は温度が高いほど早い、NH<sub>3</sub>ガスのため大気圧下で濃度を保つには温度を低くする必要がある。耐圧容器を使用すれば、例えば室温ですばやく反応さ、せることも可能である。反応溶媒は非プロトン性のもので、ニトリルと混合できるものであれば特に問題なく使用できる。たとえばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトンなどである。使用にあたっては水分を含まないよう、予め脱水するなどしておくとうい。

【0011】得られたCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfC(NH<sub>2</sub>)=N-C(=NH)-RfOCF<sub>2</sub>CF=CH<sub>2</sub>に、2倍モルのCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfCOZ (ここで、Zはハロゲン原子、例えばフッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子である。)を反応させることにより、目的とするトリアジン化合物が得られる。反応温度は特に限定されないが-50℃~100℃、好ましくは0℃~50℃であり、反応圧力は特に限定されないが使用する化合物の沸

\*は、一般式：

(III)

点に応じて決められるべきで、大気圧下で問題なく実行できる。反応溶媒は特に限定されないが、非プロトン性溶媒で水分を含まないものが用いられる。たとえばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトンなどである。反応にあたって受酸剤としてトリエチルアミンなどを加えると、反応が容易に進行する。

【0012】この反応はまた、初めに該ニトリルに過剰量のNH<sub>3</sub>を反応させ、まずCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfC(NH<sub>2</sub>)=NHを得てから、これに等モルのCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfCNを反応させることにより、定量的にCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfC(NH<sub>2</sub>)=N-C(=NH)-RfOCF<sub>2</sub>CF=CH<sub>2</sub>を得、さらにこれに2倍モルのCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfCOZを反応させることによって実施することができる。CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfC(NH<sub>2</sub>)=NHを得る反応条件は、NH<sub>3</sub>を過剰に使用する以外は上記の反応と同様である。

【0013】CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfC(NH<sub>2</sub>)=NHとCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfCNの反応条件は、特に限定されず、反応温度は、-50℃~100℃、好ましくは0℃~50℃である。圧力についても制限はない。溶媒は特に限定されないが、非プロトン性溶媒で水分を含まないものが用いられる。たとえばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトンなどである。CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfC(NH<sub>2</sub>)=N-C(=NH)-RfOCF<sub>2</sub>CF=CH<sub>2</sub>とCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>ORfCOBの反応は、Rf中のx、y、zおよびwの異なる組み合わせについても同様に行うことができる。この方法により、ニトリルの任意の組み合わせでトリアジン環を得ることができる。

【0014】本発明の含フッ素ニトリル (I) は、その1種を単独重合することも、またはその2種以上を共重合することもでき、さらには、他の共重合可能な単量体と共重合することもできる。他の共重合可能な単量体としては、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、パーフルオロメチルビニルエーテルやパーフルオロプロピルビニルエーテルなどのパーフルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロイソブテン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、アルキルビニルエーテルなどが例示できる。

【0015】本発明の含フッ素ニトリル (I) の重合は、一般的な重合方法により、一般的な重合条件で行うことができる。好ましくは、ラジカル開始源を用いたラジカル重合 (塊状重合、溶液重合、乳化重合等) が採用される。ラジカル重合における反応条件は、特に制限されないが、0~100℃の温度、大気圧、76cmHg程度までの減圧または100Kg/cm<sup>2</sup>G程度までの加圧から選ばれる圧力を含む。

【0016】本発明の含フッ素ニトリルは、単独重合用または共重合用のモノマーとして用いてフッ素およびシアン基を重合体に導入することができる。また、シアン基を利用してトリアジン架橋、カルボン酸等への誘導等により、ポリマーへ官能基を有利に導入することができる。シアン基のトリアジン架橋は、高性能、耐熱性のフッ素ゴムの架橋として利用でき、一方単独重合体あるいは共重合体のシアン基をカルボン酸とすることにより、重合体を高分子電解質とし、電池用電解質などとして利用することも可能である。また、イオン架橋も可能である。主鎖の脱HF反応を利用してシアン基を側鎖に持つ架橋ポリマー(ゴム)を得ることもできる。さらにシアン基をカルボン酸とした重合体は、イオン交換樹脂、高吸水高分子等として利用することも可能である。また、シアン基を利用した三量化により得られる三官能不飽和化合物は、架橋剤などとして使用できる。

【0017】

【実施例】

#### 実施例1

ICH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CN 25 g、亜鉛粉末 5 g およびジメチルホルムアミド (DMF) 10 ml を、フラスコに入れ、これを160℃の油浴上で加熱した。しばらくして(約40分後)突発的な反応が起こった。その後、混合物を71℃で還流させて反応を1時間続けた。反応終了後、反応混合物を、常圧で単蒸留して生成物 2.43 g (純度99.4%)を得た。沸点71℃。生成物の構造を、IR、GCMSおよびNMR(H,F)で確認したところ、CH<sub>2</sub>=CF CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CNであった。IRチャートを図1に示す。

#### 【0018】実施例2

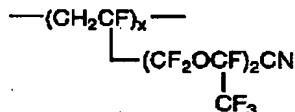
ICH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>[CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>CN 50 g、亜鉛粉末 20 g およびDMF 10 ml を、フラスコに入れ、これを160℃の油浴上で加熱した。しばらくして(約6

0分後)突発的な反応が起こった。反応終了後、反応混合物を、常圧で留出させて7.77gの留分を得た(純度74%、未反応物11%、DMF 13%)。これを単蒸留で精製して純度98.6%の生成物を得た。沸点108~112℃。生成物の構造を、IR、GCMS、およびNMR(H,F)で確認したところ、CH<sub>2</sub>=CF[CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>CNであった。IRチャートを図2に示す。

#### 【0019】実施例3

CH<sub>2</sub>=CF[CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>CN (以下、「ACN2」と略称する) 5 g、[H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> (8重量%) 0.5 g をガラス容器中で混合し、容器内雰囲気窒素を窒素置換し、室温で攪拌したところ、混合物の粘度が上昇した。反応混合物から低沸点物を減圧留去して、無色透明粘稠なポリマー 2.82 g を得た。IR、<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>19</sup>F-NMRの結果から、生成ポリマーは不飽和結合を含むポリマーであることが確認された。構造は、

【化4】



であった。収量およびNMRの結果から計算したところ、数平均分子量は、約35000~約48000であった。

#### 【0020】実施例4~6

実施例3と同様にして、ACN2とCH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>またはCF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>(φVE)との共重合を行った。結果を、表1に示す。

【0021】

【表1】

	モノマー等	仕込量	収量	Mn(収量)	Mn(NMR)	組成(%) (NMR)
実施例4	ACN2 CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> DHP	10g 9Kg/cm <sup>2</sup> G 1g	6.15g	53.000	43.200	ACN2: 76.9 CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> :23.1
実施例5	ACN2 CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> DHP	10g 8Kg/cm <sup>2</sup> G 1g	6.52g	56.900	1)	ACN2: 78.8 CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> :21.2
実施例6	ACN2 φVE <sup>2)</sup> CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> DHP <sup>3)</sup>	1g 20g 5Kg/cm <sup>2</sup> G 1g	7.99g	68.900	72.300	ACN2: 4.2 φVE: 21.5 CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> :74.3

注: 1) NMRでは末端基による吸収が小さく、分子量は計算できなかった。

2) φVE: CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>

3) DHP: [H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO-]<sub>2</sub>8wt%/トリクロロトリフルオロエタン

## 【0022】実施例7

内容積3Lのオートクレーブに、純水1225g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$  122.5g、 $\text{NaCl}$  4g、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  2.155gおよび $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}=\text{CF}_2$  367.5gを仕込み、オートクレーブ内雰囲気をもろ窒素で、次いで $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ で置換し、15°Cで $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ で内圧を2.5Kg/cm<sup>2</sup>Gとし、その後、過硫酸アンモニウム24.5mgを純水10mlに溶解した溶液を仕込んだ。重合の進行につれて圧力が2.5Kg/cm<sup>2</sup>Gに低下したところで $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$  211.5gを仕込んだ。さらに圧力が1.5Kg/cm<sup>2</sup>Gになったところで $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ で圧力を2.5Kg/cm<sup>2</sup>Gに戻した。

【0023】同様に、重合圧力が1.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで低下したところで再度 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ をボンベから仕込み、圧力を2.5kg/cm<sup>2</sup>Gに戻した。この時、ボンベの重量減少を仕込んだ $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ の重量とする。この手順を繰り返し、さらに重合が進んで $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を合計50g仕込んだところで $\text{ACN}$  2を2.79g仕込んだ。 $\text{ACN}$  2を仕込むと重合速度が極端に遅くなったが、しばらくする内に重合速度が回復した。さらに重合を進めて、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を合計100g仕込んだところでもう一度 $\text{ACN}$  2を2.79g仕込んだ。前回と同様に重合速度の低下が認められたが同じように回復した。合計140gの $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を追加したところで重合を停止した。残存ガスモノマーをブローして1892.2gの分散体を得た。固形分含量は20.87重量%であった。重合時間は合計154分であった。得られた分散体に塩酸を加えて凝析し、アセトンで洗浄し、120°Cで真空乾燥して白色のゴム状ポリマーを得た。このポリマーの組成は $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\phi\text{VE}/\text{ACN}$  2=76.4/22.8/0.8 (モル比)であった。また、ムーニー粘度は $\text{ML}_{1+10}(100^\circ\text{C})=41.5$ であった。

## 【0024】実施例8

$\text{ACN}$  2の追加をさらに $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ の合計仕込量が25gおよび75gの時にも行った以外は実施例7と同様に、ゴム状ポリマーを得た。実施例7および8で得たポリマーを薄膜にしてIRを測定したところ、どちらも-CNに基づく2250cm<sup>-1</sup>付近の吸収が認められた。このポリマーの組成は $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\phi\text{VE}/\text{ACN}$  2=76.1/22.7/1.2 (モル比)であった。また、ムーニー粘度は $\text{ML}_{1+10}(100^\circ\text{C})=40$ であった。

## 【0025】実施例9

実施例8で得たポリマー100重量部に3重量部のテトラフェニルスズを3インチゴムロールで混練りし、230°Cで1時間プレス加硫したところ、無色透明の薄膜加硫ゴムが得られた。この薄膜のIRでは-CNに基づく吸収は消え、トリアジン環に基づく1550cm<sup>-1</sup>の吸収

が認められた。

## 【0026】実施例10

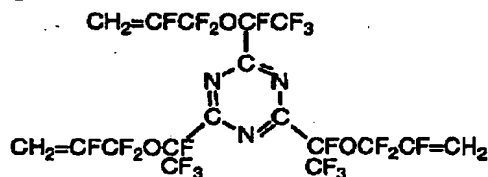
$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$  51.5gに-30°Cで $\text{NH}_3$  15gを仕込み、徐々に室温まで昇温させ過剰の $\text{NH}_3$ を大気圧で開放し、さらに一夜反応させ、減圧蒸留によって $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{NH})=\text{NH}$ を得た。(構造は、IR及びNMRにより確認した。)

得られた $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{NH})=\text{NH}$  25.4gに等モルの $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$  23.7gを反応させ、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{NH})=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ を得た。(構造は、IR及びNMRにより確認した。)

この $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{NH})=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$  4.91gに2倍モルの $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  5.16gを添加したところ、穏やかな発熱を認めた。そして白色固体が析出したが、しばらくすると、無色透明となった。この時点での反応混合物のIRからトリアジンの生成が認められたが、未反応原料が残存していることも確認された。これにトリエチルアミン3.03gを加えると発熱的に反応し、液は黄褐色に着色し、IR (図3)からは、原料は完全に反応して下記式のトリアジンが生成したことが認められた。

## 【0027】

## 【化5】

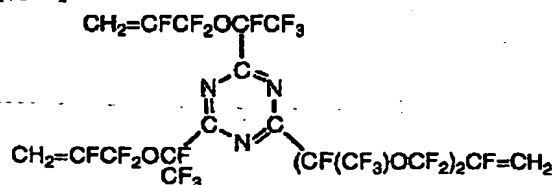


## 【0028】実施例11

実施例10と同様に、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{NH})=\text{NH}$ に等モルの $\text{ACN}$  2を反応させ、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{NH})=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2]_2\text{CF}=\text{CH}_2$ を得た。これに2倍モルの $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ およびトリエチルアミンを添加して下記化合物を得た。

## 【0029】

## 【化6】



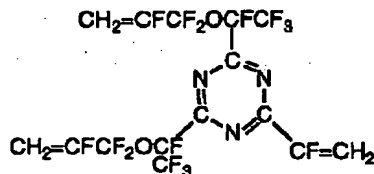
## 実施例12

実施例10と同様に得た $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}$

$(CF_3)C(=NH)-N-C(NH_2)CF(CF_3)OCF_2$   
 $CF=CH_2$ に2倍モルの $CH_2=CF_2COF$ とトリエチ  
 ルアミンを添加して、下記化合物を得た。

【0030】

【化7】



### 【0031】実施例13

実施例10で得たトリアジン $[CH_2=CF_2CF_2OCF(CF_3)CN]$  1.0gに有機パーオキサイド(パーヘキサ-2,5-B. 日本油脂株式会社製) 0.1gを加え、油浴上で160℃に加熱したところ、急激に反応して硬い樹脂状物が得られた。

### 【0032】実施例14

実施例13と同様にして、実施例10で得たトリアジン 0.5gとトリアリルイソシアネート(TAIC) 0.5gとを混合し、これにパーヘキサ-2,5-B 0.1gを加え、油浴上で160℃に加熱したところ、急激に反応し硬い樹脂状物が得られた。

### 【0033】実施例15および比較例1

両末端にヨウ素を有するテトラフルオロエチレンと $CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_2CF=CF_2$ の共重合体ゴム(テトラフルオロエチレン含有量77モル%。共重合体のムーニー粘度 $ML_{(1+100)}(100^\circ C) = 26$ ) 100重量部にSRF(カーボンフィラー) 7重量部、MTC(カーボンフィラー) 8重量部、実施例

1で得たトリアジン $CH_2=CF_2CF_2OCF(CF_3)CN$  8.5重量部およびパーヘキサ-2,5-B 2部を3インチゴムロールで混練りし、JSR CURELAS TOMETER IIFを用い、160℃で加硫曲線を測定した。比較として $CH_2=CF_2CF_2OCF(CF_3)CN$ のかわりにTAIC 3重量部配合する以外は上記と同様に成分を混練りした。

10

【0034】混練物をそれぞれ、160℃で10分間プレス加硫し、厚さ2mmのシートを得、200℃で4時間二次加硫した。加硫シートの常態物性(破断時強度および伸び)を、ORIENTEC TENSIONを用い、JIS K 6301に準じて測定した。同様に製造した加硫シートを250℃のオーブンで70時間熱老化させた後、老化物性を測定した。結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

	実施例15	比較例1
常態物性		
破断時強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	86	120
破断時伸び(%)	136	100
老化物性		
破断時強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	64	79
(変化率)	(-26%)	(-34%)
破断伸び(%)	170	205
(変化率)	(+26%)	(+105%)

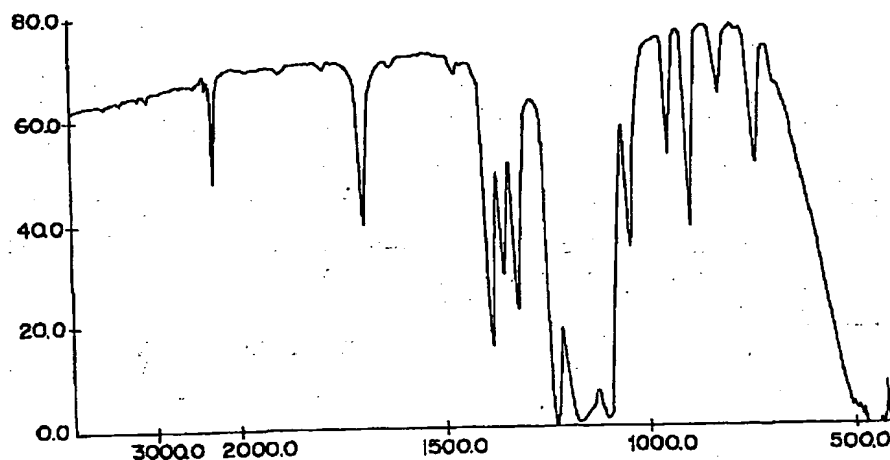
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得た生成物のIRチャート。

【図2】 実施例2で得た生成物のIRチャート。

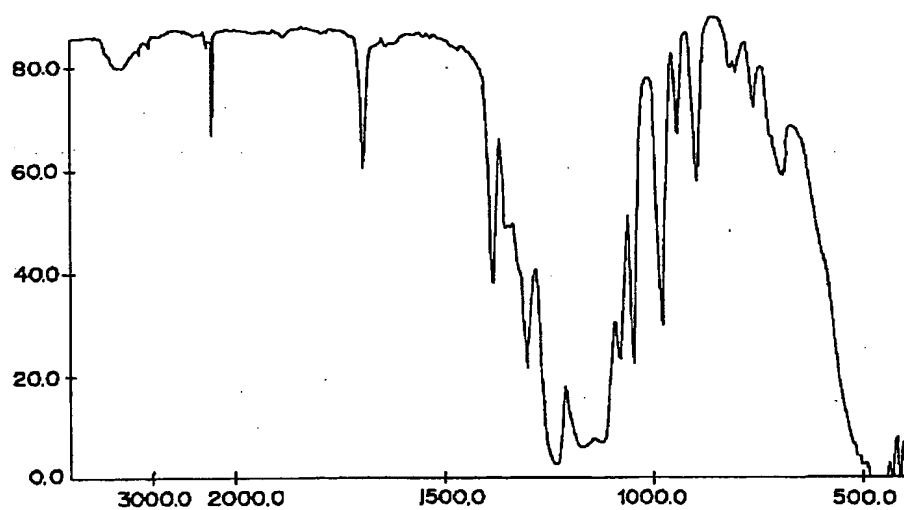
【図3】 実施例10で得た生成物のIRチャート。

【図1】

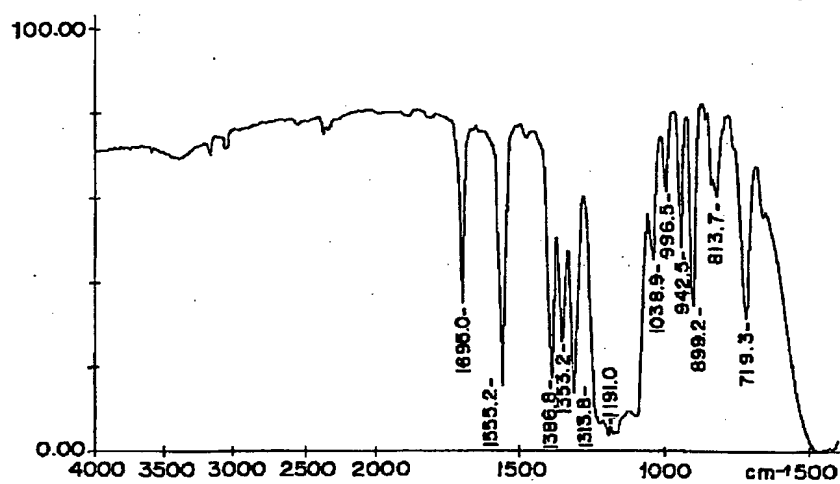




【図2】



【図3】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**